

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5285699号
(P5285699)

(45) 発行日 平成25年9月11日(2013.9.11)

(24) 登録日 平成25年6月7日(2013.6.7)

(51) Int.Cl.

F I

B O 1 J 38/04 (2006.01)

B O 1 J 38/04 Z A B Z

B O 1 J 29/90 (2006.01)

B O 1 J 29/90 A

B O 1 J 35/10 (2006.01)

B O 1 J 35/10 3 O 1 F

請求項の数 11 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2010-513780 (P2010-513780)
 (86) (22) 出願日 平成20年7月2日(2008.7.2)
 (65) 公表番号 特表2010-531727 (P2010-531727A)
 (43) 公表日 平成22年9月30日(2010.9.30)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP2008/005406
 (87) 国際公開番号 W02009/003697
 (87) 国際公開日 平成21年1月8日(2009.1.8)
 審査請求日 平成22年4月26日(2010.4.26)
 (31) 優先権主張番号 102007030895.9
 (32) 優先日 平成19年7月3日(2007.7.3)
 (33) 優先権主張国 ドイツ(DE)

(73) 特許権者 512226099
 ジュートーヘミー イーペー ゲーエムベ
 ーハー ウント コー カーゲー
 S U E D - C H E M I E I P G M B H
 & C O . K G
 ドイツ連邦共和国 80333 ミュンヘ
 ン レンバッハプラッツ 6
 L E N B A C H P L A T Z 6 8 0 3 3
 3 M U E N C H E N G E R M A N Y
 (74) 代理人 110000671
 八田国際特許業務法人
 (74) 代理人 100071216
 弁理士 明石 昌毅

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩化水素含有排ガス用排ガス触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

金属種でドーブされたゼオライトを含む触媒の再活性化方法であって、前記金属種は、
鉄、コバルト、銅、またはバナジウムから選択され、前記触媒を塩化水素含有ガスで処理
する段階を含み、

前記ゼオライトは、A E L、B E A、C H A、E U O、E R I、F A U、F E R、K F
I、L T A、L T L、M A Z、M O R、M E L、M T W、L E V、O F F、T O Nおよび
M F Iの構造型のゼオライトから選択され、

前記ゼオライトの細孔径は、0.4 ~ 1.5 nmであり、

前記金属は、金属酸化物として計算して、前記ゼオライトの総重量に対して1 ~ 5重量
%の量で存在し、

ゼオライト骨格の交換可能なサイトの50%超が、再活性化後、金属種によって占有さ
れる、触媒の再活性化方法。

【請求項 2】

前記金属種は、鉄であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記ゼオライトは、10または12員環ゼオライトであることを特徴とする、請求項 1
 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

ゼオライト骨格の交換可能なサイトの90%以下が、再活性化後、金属種によって占有

10

20

される、請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載の方法で製造された、窒素酸化物の選択的接触還元用の再活性化触媒。

【請求項 6】

金属の単量体および / または二量体種を含むゼオライトを含み、細孔容積が、 $0.35 \sim 0.7 \text{ ml/g}$ である、請求項 5 に記載の再活性化触媒。

【請求項 7】

前記触媒の BET 比表面積が、 $100 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする、請求項 5 または 6 に記載の再活性化触媒。

10

【請求項 8】

請求項 5 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の再活性化触媒の、ガス化および焼却工程からの排ガスの処理のための、使用。

【請求項 9】

ガス化および焼却工程からの排ガス中の窒素酸化物の還元のための、請求項 8 に記載の使用。

【請求項 10】

ごみ焼却プラントからの排ガスの処理のための、請求項 8 または 9 に記載の使用。

【請求項 11】

酸洗浄の前に前記触媒を作用させることを特徴とする、請求項 8 ~ 10 のいずれか 1 項に記載の使用。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、鉄種でドーブされたゼオライトを含む触媒の再活性化方法であって、前記触媒を塩化水素含有ガスで処理する段階を含む、触媒の再活性化方法に関する。本発明はまた、本発明の方法を用いて得られた再活性化触媒、および、その焼却工程からの排ガスの処理のための、特にごみ焼却プラントからの排ガスの処理のための、とりわけ窒素酸化物の還元のための、使用に関する。

【背景技術】

30

【0002】

焼却工程の間に生成する窒素酸化物は、酸性雨およびこれに伴う環境被害の主要因の一つであり、健康問題につながる、いわゆるサマースモッグを誘発する。これらが環境に放出される前に排ガス触媒から除くことによって、その放出を防がなければならない。

【0003】

環境に放出される窒素酸化物の主な放出源は、自動車交通および焼却プラント、特に炉を有する発電所または定常燃焼エンジン、そしてさらに、ごみ焼却プラントである。

【0004】

窒素酸化物の環境への排出は有害であるため、これらの排出をさらに低減することが重要である。固定発生源および自動車の NO_x の排出の限界を、現在日常的に排出されているよりも明らかに低くすることが、米国では近い将来に計画されており、欧州連合でも議論されている。

40

【0005】

これらの限界を達成するには、自動車燃焼エンジン（ディーゼルエンジン）の場合、これはエンジンの内部の対策によって達成することはできず、例えば適当な触媒を用いた、排ガスの後処理によってのみ達成されうる。

【発明の概要】

【0006】

窒素酸化物を除去する最も重要な技術の一つは、選択的接触還元（SCR）である。炭化水素（HC-SCR）またはアンモニア（ NH_3 -SCR）または尿素（Ad-Blu

50

e (登録商標)) などの NH_3 前駆体は、通常還元剤として働く。金属交換ゼオライト (金属ドープゼオライトともいう) は、広い温度範囲で使用できる非常に活性な SCR 触媒であることがわかっている。ほとんどの場合、これらは無毒であり、 V_2O_5 系の通常の触媒に比べて N_2O および SO_3 の生成量が少ない。特に、鉄ドープゼオライトは、活性が高く、熱水条件下で硫黄に対する耐性が高いため、通常用いられるバナジウム触媒の良好な代替となる。

【0007】

触媒の熱劣化に起因する問題は、稼動中、または例えば鉄、バナジウム、コバルト、および銅のような活性成分をゼオライト中にドーピングもしくは導入する間にもすでに生じる。これは、これらの触媒活性金属の異なる酸化状態が、しばしば近接して存在し、また、所望の触媒活性種が必ずしも得られないか、または触媒が高温で稼動された場合もしくは製造工程中に、触媒活性種が不活性種に変換される (酸素、温度、水分などによって) ためである。

【0008】

事実上、現在の公知のすべての方法において、触媒不活性であるか、またはその存在が触媒活性を大きく低減させる、触媒活性金属のクラスター種が、ゼオライト内部の金属交換の結果として生じることが示されていた。

【0009】

これまで、使用前に可能であれば触媒不活性な種の存在が避けられるように、さらに触媒を活性化することがすでに長く試みられてきた。

【0010】

したがって、独国特許第 3 8 4 1 9 9 0 号には、特に、石炭燃焼炉からの燃焼ガスに適用されて用いられる、モリブデン含有 C a ドープゼオライトの使用が開示されている。このような排ガスの脱窒素用触媒の再活性化工程は同様に知られており、ほとんどの場合、不活性化された触媒または不活性化された触媒活性種を水素で処理することによって還元する段階を含む (米国特許第 3 , 9 8 6 , 9 8 2 号)。

【0011】

米国特許第 4 , 8 3 5 , 3 1 9 号には、ゼオライト触媒が複合水素 - HCl 処理によって再活性化または活性化された、1 , 4 - ビス (4 - フェノキシベンゾイル) ベンゼンを製造するための触媒が記載されている。

【0012】

欧州特許 3 1 6 7 2 7 号は、 $\text{CCl}_4 / \text{O}_2 / \text{N}_2$ 混合物による貴金属含有ゼオライトの再活性化に関する。 HCl は、 CCl_4 および CFCl_2 と比較して結果が良好ではなく、再活性化が完了しないため、 HCl の使用は推奨されていない。

【0013】

「クラスター」は、少なくとも 3 つの同一または異なった金属原子を含む、多核の架橋した、または架橋していない金属化合物を意味する。ゼオライト骨格の内部に金属クラスターを検出することができない金属交換ゼオライトは、現在のところ知られていない。

【0014】

したがって、本発明の目的は、熱劣化を通して、またはドーピングの間に形成される不活性金属種が、活性金属種に変換されうる、さらなる工程を提供することである。

【0015】

この目的は、金属種でドープされたゼオライトを含む触媒の再活性化方法であって、前記触媒を塩化水素含有ガスで処理する段階を含む、触媒の再活性化方法によって達成される。塩化水素は、純物質を用いてもよく、 N_2 などのさらなるガスとともに用いてもよい。しかしながら、前記ガスは、 H_2 または CCl_4 、 CF_2Cl_2 などの有機塩素化合物を含まない。前記触媒はまた、特に、高純度の HCl ガスで処理されうる。

【0016】

好ましくは、前記金属種は、鉄、コバルト、銅、またはバナジウムを含み、特に好ましくは、鉄を含む。本明細書において、「金属種」の用語は、以下でより詳細に説明される

10

20

30

40

50

。前記ゼオライトはまた、Pt、Pd、Rh、Ir、Ru、Os、Ag、Auなどの貴金属を含まない。

【0017】

本発明の方法は、不活性金属種の変換をもたらす。触媒不活性であるクラスターは、活性種に変換される、すなわち、変換後、前記金属ドーブゼオライトは、触媒不活性または活性の低い金属クラスターを実質的に含まず、その結果、単量体（個々の金属原子または金属カチオンの形態の単離種）または二量体の触媒活性の高い金属種のみが、細孔構造または前記細孔によって構成されるその骨格の中に存在する。

【0018】

二量体種は、2つの金属原子を有する単離種であって、前記金属原子が架橋されている（例えば、O原子またはOH基を介して）か、または架橋されていない（すなわち、金属-金属結合を有する）。典型的には、これらは、例えば、鉄についてM. Mauvezin et al., J. Phys. Chem. B 2001, 105, 928-935に記載されるような、または、例えば、他の金属種について、Vargaらの“Catalysis by Microporous Materials” Elsevier 1995, pp. 665-672.に記載されるような、混合オキシ-ヒドロキシ金属種である。

【0019】

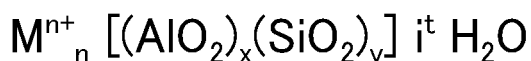
触媒活性金属ドーブゼオライトの活性および選択性は、本発明の方法によって、従来の既知のゼオライトと比較して有意に向上する。一般に、上述したようにほとんどの場合に金属クラスターがゼオライト中に存在し、したがってHClガスで処理されていない、同一の金属でドーブした現状のゼオライトと比較して、前記金属ドーブゼオライトは、それぞれの金属について、NOからN₂への還元の際に、約30%の活性の向上を示すことがわかった。これは、特にFeおよびCuを含むゼオライトに当てはまる。不活性な金属クラスターはまた、細孔容積を低減し、ガスの拡散を妨げるか、または望ましくない二次反応をもたらすが、これは本発明の方法によって、同じように有利に防止されうる。

【0020】

本発明の枠組みにおいて、「ゼオライト」は、国際鉱物学連合(D. S. Coombs et al., Can. Mineralogist, 35, 1997, 1571)によって定義されるように、下記一般式の空間ネットワーク構造を有し、共通の酸素原子によって連結されて規則的な3次元ネットワークを形成した、SiO₄/AlO₄四面体から構成される、アルミノケイ酸塩の群からの結晶性物質を意味する。

【0021】

【化1】



【0022】

2つの隣接する負に荷電したAlO₄四面体は、互いに隣り合って生じないという、いわゆる“Lowenstein Rule”によれば、Si/Al = y/x比は、常に1である。したがって、Si/Al比が小さいほどより多くの金属の交換サイトが利用できるが、ゼオライトは次第に熱的に不安定になる。

【0023】

前記ゼオライト構造は、それぞれのゼオライトに特徴的な空隙およびチャネルを含む。ゼオライトは、そのトポロジーによって、異なる構造型（上記参照）に分類される。ゼオライト骨格は、チャネルの形態の開放された空隙と、通常水分子によって占有されるケージと、置換されうる骨格外カチオンとを含む。アルミニウム原子は、これらのカチオンによって補償される過剰の負電荷を引きつける。細孔システムの内部は、触媒活性を有する表面を与える。ゼオライトに含まれるアルミニウムが多いほど、そしてケイ素が少ないほど、その格子の中の負電荷の密度がより高くなり、その内部表面の極性がより高くなる。

細孔径および細孔の構造は、製造中のパラメータ（テンプレートの使用または型、pH、圧力、温度、種結晶の存在）に加えて、ゼオライトの触媒特性の最も大きな部分を決定する、 Si/Al 比によって決定される。本発明の場合、本発明によるゼオライトの Si/Al のモル比が $10 \sim 20$ の範囲にあれば、特に好ましい。これは、 SiO_2/Al_2O_3 の比の $20 \sim 40$ に相当する。

【0024】

ゼオライト骨格の四面体の中心として2価または3価のカチオンが存在するため、ゼオライトは、対応するカチオンの位置が存在する近傍の、アニオンサイトと呼ばれる形態の負電荷を受ける。負電荷は、ゼオライト材料の細孔の中にカチオンを導入することによって補償される。ゼオライトは、主に SiO_4/AlO_4 - 四面体の固いネットワークによって形成される空隙の構造によって区別される。空隙の入口は、8、10、または12員の「環」から形成される（小細孔、中細孔、および大細孔ゼオライト）。特定のゼオライトは、直線状またはジグザグのチャネルを有する均一な構造を有し（例えば、MFIトポロジを有するZSM-5）、一方で他のものは、例えばFAUおよびLTAのトポロジを有するYおよびAゼオライトの場合、より大きい空隙がそれ自体を細孔口の後ろに配置する。本発明においては、一般に、10または12員環ゼオライトが好ましい。

【0025】

原理的には、任意のゼオライト、特に、任意の10および12員環ゼオライトが本発明の枠組みの中で用いられうる。本発明においては、AEL、BEA、CHA、EUO、ERI、FAU、FER、KFI、LTA、LTL、MAZ、MOR、MEL、MTW、LEV、OFF、TONおよびMFIのトポロジを有するゼオライトが好ましい。BEA、MFI、FER、MOR、MTWおよびERIのトポロジ構造を有するゼオライトが特に好ましい。

【0026】

本発明の方法に用いられるゼオライトの細孔径は、単量体または二量体の金属種のより好適な立体関係のため、金属クラスターの代わりに単量体または二量体の金属種の生成に有利に貢献する、 $0.4 \sim 1.5$ nmであることが好ましい。

【0027】

典型的には、ゼオライトの金属含量または交換度は、前記ゼオライト中に存在する金属種によって決定される。上述したように、ゼオライトは1種の金属のみでドーピングされていてもよく、異なる複数の金属でドーピングされていてもよい。

【0028】

通常、ゼオライトには、交換可能な空間の位置（「交換可能な位置またはサイト」ともいう）を定義する、いわゆる α -、 β -および γ -位に指定された、3つの異なる中心がある。これらの3つの位置はすべて、特にMFI、BEA、FER、MOR、MTWおよびERIゼオライトを用いた場合、 NH_3 -SCR反応の間の反応物に適用できる。

【0029】

いわゆる α -型カチオンは、ゼオライト骨格と最も弱い結合を示し、液体イオン交換において最後に占有される。交換度10%前後から、占有度は金属含量が増加するにしたがって大幅に増加し、 $M/Al = 0.5$ までの交換度で、全体で約50~90%の量になる。このサイトのカチオンは、非常に活性の高い酸化還元触媒を形成する。

【0030】

一方、最も占有された位置を与え、液体イオン交換中に最も効果的にHC-SCR反応を触媒する β -型カチオンは、特に小さい交換度で、ゼオライト骨格との平均的な結合強度を示す。この位置は、 γ -位の直後に充填され、交換度10%前後から、その占有度は金属含量が増加するにしたがって低下し、 $M/Al = 0.5$ までの交換度で、約50~90%の量になる。現在、 $M/Al > 0.56$ の交換度から、典型的には多核金属酸化物のみが依然として付着することが知られている。

【0031】

γ -型カチオンは、ゼオライト骨格と最も強い結合を有し、熱的に最も安定なカチオン

10

20

30

40

50

である。γ - 型カチオンは、液体イオン交換の間に占有される位置が最も少ないが、最初に充填される。これらの位置のカチオン、特に鉄およびコバルトは活性が高く、最も触媒活性が高いカチオンである。

【 0 0 3 2 】

本発明の枠組みにおいて、交換およびドーピングに適した金属は、Fe、Co、Cu、Vなどの触媒活性を有する金属およびこれらの混合物であり、特に好ましくは、本発明の方法で用いられるゼオライト中に、特に処理後に存在するような、架橋した二量体を形成するFeである。

【 0 0 3 3 】

全体に、対応する金属酸化物の重量として計算した金属の量は、金属ドープゼオライトの重量に対して、1 ~ 5 重量%である。以下では、金属酸化物に対する重量%は、すべて最も安定な金属酸化物に対するものを意味する。すなわち、酸化鉄の場合、Fe₂O₃を意味する。特に、交換可能なサイト(すなわちα -、β - およびγ - サイト)の50%超が交換されることが好ましい。特に好ましくは、交換可能なサイトの70%超が交換される。しかしながら、フリーなサイトが常に残っていなければならない、これは、好ましくはブレンステッド中心である。これは、NOが、交換された金属中心と、ゼオライト骨格のイオン交換位置またはブレンステッド中心との両方に強く吸収されるためである。加えて、NH₃は、好ましくは強酸のブレンステッド中心と反応するため、その存在は良好なNH₃ - SCR反応に非常に重要である。

【 0 0 3 4 】

したがって、本発明によれば、フリーラジカル - 交換スペースおよび/またはブレンステッド酸中心、および金属 - 交換格子スペースの存在は、特に好ましい。したがって、70 ~ 90%の交換度が最も好ましい。90%を超える交換度では、NOからN₂への還元およびSCR - NH₃反応の間に活性の低下が観察された。

【 0 0 3 5 】

脱アルミニウムおよびゼオライトのイオン交換中心からの金属の転移の後、金属ドープゼオライトの熱水不活性化の危険があるため、ドーピングする金属は、可能な限り、アルミニウムと安定な化合物を形成しないことが好ましい。これは、アルミニウムと安定な化合物を形成することによって脱アルミニウムが促進されるためである。

【 0 0 3 6 】

さらに、本発明の目的は、焼却工程の間の窒素酸化物の選択的接触還元を触媒する、自由な触媒活性金属種を有する、金属ドープゼオライトに基づく活性化触媒を提供することである。

【 0 0 3 7 】

本発明によれば、前記目的は、金属種でドープされたゼオライトを含む触媒を塩化水素ガスで処理する、上述の触媒の再活性化工程によって製造された触媒によって達成される。

【 0 0 3 8 】

金属ドープ触媒を塩化水素ガスで処理する効果は、触媒不活性の金属クラスターの変換である。変換の間に、最も大きく異なる金属種が、窒素酸化物の還元的変換の間に触媒活性を有する種を形成する。

【 0 0 3 9 】

前記金属種の好ましい金属は上記と同様である。触媒作用の活性および選択性は、ゼオライト中の金属種の配位に決定的に依存する。さらに、触媒作用の活性は、α -、β - およびγ - 位の占有ならびに金属種に依存する。驚くべきことに、ゼオライトの不活性化を引き起こす、金属でドープされたゼオライトの劣化の反応、およびHClガスの影響下での触媒の再活性化反応は、バランスを維持しうることがわかった。前記金属種が存在する形態、およびこれらがどのように触媒作用に影響するかについての正確な説明を明確に記載することは難しい。

【 0 0 4 0 】

本発明によれば、前記目的は、さらに、上記の本発明の方法によって得られた選択的接触還元用触媒であって、金属の単量体および／または二量体種を含むゼオライトを含み、前記触媒の細孔容積が、 $0.35 \sim 0.7 \text{ ml/g}$ 、特に好ましくは $0.4 \sim 0.5 \text{ ml/g}$ である、選択的接触還元用触媒によって達成される。

【0041】

本発明による触媒は、単量体もしくは二量体の金属種、または単量体および二量体の金属種を含む。ここでも、好ましい金属種は、上述のものと同様である。本発明の課題の解決手段の根拠は、不活性な金属クラスターを含むゼオライトが、塩化水素ガスに接触させるか、または曝露されるように設置することで、触媒活性を有する単量体および／または二量体の金属種を含むゼオライトに変換されうるという驚くべき発見である。したがって、本発明による教示の主題は、金属を含むゼオライトを塩化水素ガスに接触させた後に得られた金属種を含むゼオライトを用いた、選択的接触還元用触媒である。本発明の方法によれば、塩化水素との反応は、ゼオライトの内部で十分な速度で進行するため、前記触媒が上記の細孔容積を有する場合、有利である。

10

【0042】

本発明によれば、本発明による触媒の金属種は、鉄、コバルト、銅、バナジウムまたはこれらの混合物から選択されるが、鉄種が特に好ましい。

【0043】

前記ゼオライトは、好ましくは、AEL、BEA、CHA、EUO、ERI、FAU、FER、KFI、LTA、LTL、MAZ、MOR、MEL、MTW、LEV、OFF、TONおよびMFIの構造型、特に、BEA、MFI、FER、MOR、MTWおよびERIの構造型のゼオライトから選択される。これらのゼオライトの構造型であれば、塩化水素ガスの変換が十分な反応速度で行なわれうる。

20

【0044】

触媒される変換の十分な反応速度が達成されるように、触媒、すなわち金属ドーブゼオライトは、選択的接触還元用粉末として存在し、BET比表面積が、 $100 \sim 500 \text{ m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $200 \sim 400 \text{ m}^2/\text{g}$ である。同様の理由で、前記ゼオライトの細孔径は、 $0.4 \sim 1.5 \text{ nm}$ である。

【0045】

30

本発明による触媒の特に好ましい実施形態において、金属、特に鉄は、金属酸化物として計算して、前記ゼオライトの総重量に対して1～5重量%の量で存在する。一方、前記金属は触媒作用種であるため、触媒中に可能な限り多くの金属が存在するべきであるが、一方で触媒中の占有サイトの数は限られている。

【0046】

さらに、前記選択的接触還元用触媒は、10または12員環ゼオライトであることが好ましい。十分な量の金属がこの型のゼオライトに取り込まれ、変換されるガスが活性中心に到達する。

【0047】

さらに、前記選択的接触還元用触媒において、ゼオライト骨格の交換可能なサイトの50%超が、再活性化後、金属、特に鉄によって占有されることが特に好ましい。

40

【0048】

本発明によれば、前記触媒は、排ガスの処理、特にガス化および焼却工程からの排ガス中の窒素酸化物の還元で使用される。特に、前記触媒は、ごみ焼却プラントからの排ガスの処理に用いられる。前記触媒は、酸成分を含む排ガスの処理における使用に特に適するため、本発明による触媒は、焼却工程からの排ガスが酸洗浄されないプラントにおいて直接用いられうる。

フロントページの続き

- (72)発明者 ハンケ, イング
ドイツ, 6 0 4 3 9 フランクフルト, ルイ - パスツール - ストラッセ 2 2 / 1 7
- (72)発明者 ティスラー, アルノ
ドイツ, 9 3 1 0 5 テゲルンハイム, イーザルストラッセ 2 3

審査官 森坂 英昭

- (56)参考文献 特開平 0 1 - 2 3 1 9 4 4 (J P , A)
特表平 0 8 - 5 0 1 7 2 1 (J P , A)
特開昭 5 0 - 0 3 6 3 9 0 (J P , A)
特開昭 6 0 - 1 6 8 5 4 0 (J P , A)
特開平 0 1 - 1 6 3 1 4 9 (J P , A)

- (58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)
B 0 1 J 2 1 / 0 0 - 3 8 / 7 4